



TITLE:

12. アルカリハライドハロゲン不純物系における局在励起子発光(京都大学大学院理学研究科,修士論文題目・アブストラクト(1986年度),その2)

AUTHOR(S):

田中, 耕一郎

CITATION:

田中, 耕一郎. 12. アルカリハライドハロゲン不純物系における局在励起子発光(京都大学大学院理学研究科,修士論文題目・アブストラクト(1986年度),その2). 物性研究 1987, 48(5): 612-613

ISSUE DATE:

1987-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92731>

RIGHT:

に挿入することにより、カルコゲナイドガラス特有の valence alternation pair (VAP) 欠陥がソリトンの的に生成されることを示す。

Prototype 立方格子上でS原子の lone pairs に2通りの配向がある。この配向が共有結合構造を決め、かつ As_2S_3 結晶の層構造を構成するラセン鎖の右巻き・左巻きの違いを生み出す。この lone pairs 配向のラセン方向周期は2であるが、その1周期の位相を逆転させることにより、 $\text{C}_3^+ + \text{C}_1^-$ および $\text{C}_3^0 + \text{C}_1^0$ 型の VAP 欠陥が生成される。

第1段階変形は原子の立方格子辺上 $1/2$ の slide である。この変形段階で2本のラセン鎖を結ぶS原子配向に縮退がある。その配向を1ヶ所変えることにより、As-As 結合を含む $\text{P}_4^+ + \text{C}_1^-$ 型の VAP が生成される。

第2段階の変形は $\pm 1/6$ の slide であるが、この slide の方向は縮退構造毎に一意的に決まる。この変形段階で As_2S_3 結晶の特徴的構造が得られる。

第3段階変形は層構造の面方向の一樣膨張と層に垂直な反対称微少変形である。この微少変形には符号のことなる2通りの可能性がある。

結晶構造を比較的良く再現できる、弾性エネルギーと van der Waals エネルギーのみからなる簡単な energetics model で上記のソリトンの的に生成された VAP 欠陥の構造とエネルギーの計算を行なった。

12. アルカリハライドハロゲン不純物系 における局在励起子発光

田 中 耕一郎

アルカリハライドに、より重いハロゲン不純物を添加した結晶では、不純物に局在した緩和励起子からの発光（モノマー発光、タイマー発光）が観測される。これらの発光を調べることによって電子-格子強結合系に特有な局在励起子の緩和過程を知ることができる。

低温で発光の寿命を測定すると μs から ms の時間領域の時定数をもつ二つの減衰成分が観測される。このことは、発光の始状態が零磁場分裂した緩和三重項であることを示している。ところが今回、 $\text{KBr}:\text{I}$ 、 $\text{RbCl}:\text{I}$ 、 $\text{KCl}:\text{Br}$ の発光に、数 ns の寿命をもつ『速い成分』が存在するのを見出した。本研究においては ArF-laser で効率よく励起できる $\text{KBr}:\text{I}$ の $[\text{I}_2^-(\text{Vk}) + \text{e}]$ 型局在励起子発光（ダイマー発光）について、その原因を調べた。ナノ秒

領域の時間分解測定から『速い成分』の発光スペクトルは三重項による発光成分のそれに比べて 50 meV 程高エネルギー側にピークをもち、半値巾もわずかに広いことがわかった。このような発光帯をあたえるレベルで短い寿命をもち得るものとしては、三重項に近接した一重項が考えられる。

緩和励起子の分子軸にたいして、三重項発光は垂直な偏り、一重項発光は平行な偏りをもつと予想されるので、『速い成分』と三重項による遅い成分とについてその偏りを検出しようと試みた。ArF-laser のパルス光を直線偏光 ($E // [110]$) にして試料を励起した場合、発光を時間的に積分して測定するとダイマー発光に異方性が観測された。励起光の偏光方向を変えて偏り相関を調べると、 $E // \langle 110 \rangle$ のときに発光の偏光度は正の極大を示す。この結果から $\langle 110 \rangle$ 偏光によって特定の向きのダイマー中心が選択的に励起されることが結論できる。ナノ秒領域の時間分解測定によって『速い成分』と三重項による発光成分それぞれの偏りを調べると、共に励起光に平行な偏りをもつことがわかった。これは当初の予想と一見反している。しかし、この結果から発光の偏りを決定するには、励起過程の選択則に関する知見が必要であると考えられる。

13. フッ素系高分子の分極反転機構

高 橋 芳 行

フッ化ビニリデン系の高分子は、最近その大きな圧電性・焦電性のために盛んに研究されてきている。特にその分極が強い電場によって反転することが、主に反転電流の測定により明らかになり、強誘電性高分子であると考えられるようになってきた。しかし高分子固体は結晶と非晶の混合系であり、場合によっては結晶化度が 50 % 程度のものであるため、バルクの分極の反転と結晶の反転の関係は必ずしも自明ではなかった。結晶の反転を確認し、さらにその反転挙動を調べる新しい手段として X 線の回折強度を異常散乱を考慮して用いる方法を適用した。

分極反転の前後での特定の回折線の強度を測定した結果、分極の方向によって強度が数パーセント変化した。その強度差は再現性よく、計算値ともよく一致した。特に、ポリフッ化ビニリデン PVDF については、2 種類の結晶多形が混在しており、そのうち Π_p 型と呼ばれる相については、初めて電場による反転の確証が与えられ、強誘電体であることがわかった。

分極反転の動的挙動を調べるために、トリフルオロエチレンとの共重合体 P(VDF-TrFE) について回折強度の時間変化を、パルス状の電圧を試料に加えることにより調べた。その結果